

L1 ANSWER 1 OF 1 CAPLUS COPYRIGHT 2000 ACS  
AN 1972:421231 CAPLUS  
DN 77:21231  
TI Stabilizer for polyurethane elastomers against oxidative discoloration  
IN Tanaka, Seihachiro; Nishijima, Shonan; Takeo, Akira  
PA Toyo Products Co., Ltd.  
SO Japan., 4 pp.  
CODEN: JAXXAD  
DT Patent  
LA Japanese  
IC C08G  
CC 38-9 (Elastomers, Including Natural Rubber)  
Section cross-reference(s): 39

FAN.CNT 1

	PATENT NO.	KIND	DATE	APPLICATION NO.	DATE
	-----	-----	-----	-----	-----
PI	JP 46027874	B4	19710813	JP 1968-30261	19680508 <--
AB	A C12-26 fatty acid amide or its deriv. was added to a polyurethane elastomer to improve its resistance to oxidative discoloration. Thus,				
160	g of an isocyanate prepolymer derived from 1000 g polytetramethylene glycol (mol. wt. 2000) and 250 g methylenebis(4-phenyl isocyanate) was dissolved in 220 g AcNMe <sub>2</sub> and the soln. was treated 30 min at 40.deg.				
with	5 g 35% H <sub>2</sub> NNH <sub>2</sub> aq. soln. and 5 g Et <sub>2</sub> N in 88 g AcNMe <sub>2</sub> . The product polyurethane elastomer soln. (100 g) was mixed with 1.7 g TiO <sub>2</sub> , 2.8 g 60% poly[.beta.- (diethylamino)ethyl methacrylate] AcNMe <sub>2</sub> soln., and 0.3 g stearamide (I) [124-26-5] and the mixt. was cast into a film. The film was exposed 5 hr to air contg. 7 ppm NO <sub>2</sub> . The colorimeter b values of				
the	film before and after exposure to NO <sub>2</sub> were -0.65 and 1.50, resp., compared				
	with -0.90 and 3.35, resp., for a similar film without I. N-(acetoxyethyl)stearamide [35141-22-1], palmitamide [629-54-9], and 4 other compds. were used. Spandex filaments were also stabilized similarly.				
ST	polyurethane discoloration stabilizer; aliph amide discoloration stabilizer; oxidn discoloration polyurethane				
IT	Rubber, urethane, uses and miscellaneous Spandex fibers				
	RL: USES (Uses) (discoloration prevention agents for, stearamide derivs. as)				
IT	Discoloration prevention (in urethane rubbers, by stearamide derivs.)				
IT	124-26-5 629-54-9 35141-22-1 RL: USES (Uses) (discoloration prevention by, of urethane rubbers)				

⑤Int.OI. ⑥日本分類  
C 08 G 25 H 78  
25 H 05

## 日本国特許庁

⑦特許出願公告

## ⑧特許公報

昭46-27874

⑨公告 昭和46年(1971)8月18日

発明の数 1

(全4頁)

1

2

## ⑩弾性重合体組成物

⑪特 願 昭48-80261  
⑫出 願 昭48(1968)5月8日  
⑬発明者 田中征八郎  
大津市園山2の5  
同 西崎昭南  
大津市瀬田橋本町1126  
同 竹尾昭  
大津市園山2の18  
⑭出願人 東洋プロダクツ株式会社  
東京都中央区日本橋室町2の2  
代理人 弁理士 森田巖

## 発明の詳細な説明

本発明は、弾性重合体であるポリウレタンエラストマーを含む改良した組成物に関するものである。

一般にポリウレタンエラストマーは、通常の大気はもとより、排気ガスもしくは燃焼ガスに露出された際または塩素系漂白剤で処理された際に、好ましからざる着色を起こすことが知られており、かかるポリウレタンエラストマーの着色機構については各種の説があるが特に大気中におけるポリウレタンエラストマーの着色の場合は酸化性を有する空素の酸化物の作用が大きいといわれている。

従来、かかるポリウレタンエラストマーの着色を防止するために下記の如き種々の安定化手段が提案されている。

- (1) 鎮伸長剤を選択し着色の少ないものとする。
- (2) 安定剤としてセミカルバジド類を添加する。
- (3) トリフェニルホスフェートを添加あるいは付着する。

(4) ベンズアニリドを合体する。

(5) フェニルウレア誘導体を含有させる。

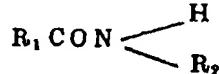
しかしながら、これらの手段では充分な着色防止効果を得ることはできない。

本発明の目的は、ポリウレタンエラストマーの

かかる欠点を改良し、特に酸化性のガス中に於ける着色を減少とする改質した弾性重合体組成物を提供することにある。本発明の他の目的は液中に於ける塩素系漂白剤処理による着色を減少とする  
5 改質した弾性重合体組成物を提供することにある。本発明の更に他の目的は以下の説明から明らかとなる。

本発明のこれらの目的は、ポリウレタンエラストマーに一般式

10



[式中、 $\text{R}_1$  はアルキル基、 $\text{R}_2$  は水素原子、  
 $-\text{CH}_2\text{OH}$ ,  $-\text{CH}_2\text{OC}-\text{R}_3$  から選択された

15



もの（ただし、 $\text{R}_3$  はアルキル基、アリル基、アラリル基から選ばれたもの）]で表わされる脂肪酸アミド化合物の1種もしくは2種以上を0.1～  
20 1.0.0% (重量) % の範囲で含有せしめることによつて達成できる。

本発明の実施に於て用いるポリウレタンエラストマーとは、その主鎖中に  $-\text{OCONH}-$  の反覆結合を有する弾性重合体の総称であり一般には分子量が600～40000、好ましくは1000～8000で融点が約60°C以下の末端水酸基のポリエーテルグリコールまたはポリエステルグリコールとこれとモル過剰量有機ジイソシアネートを混合し、これらを加熱反応させて末端がイソシアネートで終る中間重合体（プレポリマー）を作り、しかしる後にヒドラジン、ジアミン、水、ジオール、アンモニア、ヒドロキシルアミンなどの2官能性物質を反応させて鎮伸長し、さらに必要に応じモノアミン、アルコールなどの1官能性物質35 によって末端停止を行なうことにより得られる。特に後半の反応は溶媒中で行なうことによつて好都合に進めることができるのである。適切な溶媒としてはジメチルホルムアミド、ジメチルアセトアミ

ド、ジメチルスルホキシドなどがある。本発明の実施に於て用いるポリウレタンエラストマーは上記方法により得られたものに限定されない。

本発明の実施に於て用いる上記一般式で示される脂肪酸アミド化合物としては、例えはパルミトアミド、トリデシロアミド、ステアロアミド、アラヒンアミド（またはアラキンアミド）、リグノセリンアミドなどの高級脂肪酸アミドおよびN-メチロールパルミトアミド、N-メチロールステアロアミド、N-メチロールアラヒンアミド、N-ブロピオンオキシメチルステアロアミド、N-アセトオキシメチルステアロアミド、N-アセトオキシメチルパルミトアミド、N-ベンズオキシメチルステアロアミド、N-O-トルイル酸メチルーステアロアミド、N-サリチル酸メチルステアロアミド、N-m-アセトキシ安息香酸メチルパルミトアミド、N-P-メトキシ安息香酸メチルトリデシロアミドなどがあり、また上記一般式中のR<sub>1</sub>のアルキル基の炭素数が減少すると脂肪酸アミドの再発性が大きくなるためポリウレタンエラストマーに添加しても効果がなく、また炭素数が必要以上に大きいものは実存し難くなり実質的に無意味となるため、R<sub>1</sub>のアルキル基の炭素数は7～26、更に好ましくは12～26のものが好都合に用いられる。

本発明の実施に於て、上記一般式で示される高級脂肪族基を含む脂肪酸アミド化合物のポリウレタンエラストマーへの添加量は、本発明の弹性重合体組成物を成形した場合の形状により多少異なるが、0.1～10.0（重量）%より好ましくは0.8～5.0（重量）%の範囲が好適である。ポリウレタンエラストマーに対する脂肪酸アミドの添加量が0.1（重量）%より少ないと効果が認められず例えば成形物がハクの場合は0.2～0.8（重量）%程度から、またモノフィラメントの場合は0.5～0.75%程度から急激に本発明の効果を呈し始める。また添加量が10（重量）%より必要以上に多くなると強度、伸度などの物理特性の低下が認められ好ましくない。

本発明に於ける脂肪酸アミド化合物のポリウレタンエラストマーへの添加は、該脂肪酸アミド化合物の1種もしくは2種以上を単独で添加しても良く、他の紫外線吸収剤、酸化防止剤、着色剤、ツヤ消剤、充填剤などの添加物と併合してもよい。

また添加方法は、直接該脂肪酸アミド化合物を

ポリウレタンエラストマーに添加もしくは望むならばその製造原料に加えても良く、また浴媒を使用しても良い場合は、あらかじめ少量の浴媒に分散もしくは溶解させて加えることもできる。望ま

5 しくはプレポリマーと鎖伸長剤との反応終了後に他の添加剤と共に加えられる。

本発明の弹性重合体組成物は、以下具体的に実施例で示すようにポリウレタンエラストマーの物理的特性を低下させることなく、漂白剤その他の10 変色要因による着色変色を防止し得るものであり、かかる弹性重合体組成物は、これを紡糸、成型してフィラメント状物、ハク状物、その他の成形物とすることができます、または被覆剤として好都合に用いられる。

15 以下の実施例において、本発明を更に詳細に説明するが、試料の変色試験法としては燃焼ガス試験に代用する方法としてNO<sub>2</sub>ガス7ppmを含む空気で試料を5時間露出してその黄化度を測定した（以下この方法をNO<sub>2</sub>試験と称する）。露

20 出にあたつては、スコット・リサーチ・ラボラトリーズ製のスコット・コントロールド・アトモスフェア・スターを使用し、NO<sub>2</sub>ガス7ppmを含む空気を流通させると共に光を照射した。

塩素系漂白膜による変色試験法としては、次並

25 塩素酸ソーダを主成分とする市販の漂白剤を水道水に2cc/ℓの割合で加え、この浴中に常温で90分間試料を浸セキして黄化させた。

実施例に記載の着色直“b”値はマニュファクトュアス・エンジニアリング・アンド・イクリプトメント・コーポレーション製のディファレンシアル・カラリメータを使用し、製造業者の基準板で補正した後クリーンの反射率。ブルーの反射率を測定し、アダムス・カラーコオーディネーターープルから求めた。

35 変色試験に供した試料は、ハクおよび巻式紡糸したモノフィラメントを用いた。ハクは実施例に記載の方法で作ったポリウレタンエラストマー浴液を0.75mmの厚さにガラス板上に延展し、70℃の窒素雰囲気の乾燥器中で150分間加熱、浴

40 模を除去して作った。このハクを8枚はり合わせてNO<sub>2</sub>試験に供した。

モノフィラメントは、ポリウレタンエラストマーリー浴液を0.5mmの細孔を有する筒先から水中に8kg/cm<sup>2</sup>・Gの圧力で紡出し、凝固させた後80℃の窒素雰囲気の乾燥器中で90分加熱、乾燥さ

せて作った。このモノフィラメントを板に巻きつけ、漂白剤試験に供した。

以下に、本発明を実施例により具体的に説明する。実施例中の百分率は特に注記してあるほかは重量百分率である。

#### 実施例 1

平均分子量約2000のポリテトラメチレンエーテルグリコール1000g、メチレンビス(4-フェニルイソシアネート)250gを2lの円筒型フラスコに入れ、50℃に加温して窒素雰囲気の下に十分搅拌した後、105℃に加热し、90分保つた後室温まで冷却した。

こうして生成した末端にイソシアネート基を有する中間重合物160gをN・N-ジメチルアセトアミド220gに窒素雰囲気の下で溶解させた。溶解は急速に搅拌して5分以内に完了させる。完全に溶解させてから、急速に搅拌しながらN・N-ジメチルアセトアミド88gと5gの85%、ヒドラジン水溶液、0.5gのジエチルアミンとの混合液を加えて鎖伸長反応を行なわしめた。ただちに粘度上昇が認められるが、しかしる後は回転数を低下させて約40℃で80分間反応せしめる。

かくして得られたポリウレタンエラストマー溶液100gに1.7gの二酸化チタン、ポリ(N・N-ジエチル-β-アミノエチルメタクリレート)の60%、N・N-ジメチルアセトアミド溶液2.8g、ステアロアミド0.8gを加え十分に混合、分散させた後、ガラス板上に延展して上述の方法でハクを作つた。このハクについてNO<sub>2</sub>試験を行ない、その黄化度をカラーマスター・デイフアレンシアル・カラリメーターで測定した。

なお比較のためにステアロアミドの代りにローブチロアミド0.8gを添加したもの、n-ペラルゴン酸アミド0.8gを添加したもの、脂肪酸アミドを全く添加しないものについて前記と同様の条件でハクを作り、NO<sub>2</sub>試験を行なつた。この実験で得られたデータは次のとおりであつた。

脂肪酸アミド	NO <sub>2</sub> 試験前のb値	NO <sub>2</sub> 試験後のb値
ステアロアミド	-0.65	1.50
ローブチロアミド(比較例)	-0.70	8.80
n-ペラルゴン酸アミド(比較例)	-0.70	8.60
添加なし(比較例)	-0.90	8.85

#### 実施例 2

実施例1のステアロアミドを含むポリウレタンエラストマー溶液および対照としてのステアロアミドを含まない溶液を各々水中に紡糸し、凝固せしめた後乾燥して得たモノフィラメントについて漂白剤試験を行なつた。

この試験で得られたデータは次のとおりであつた。

10	処理前の"b"値		処理後の"b"値	
	ステアロアミドのある試料	対照	0.60	1.60
			0.80	2.40

#### 実施例 3

容量2lの円筒型フラスコに平均分子量約1500のポリテトラメチレンエーテルグリコール750g、メチレンビス(4-フェニルイソシアネート)250gを入れ45℃に加温し、窒素雰囲気下で20十分搅拌した後105℃で90分加熱した。こうして生成した末端にイソシアネート基を有するブレポリマー200gをN・N-ジメチルホルムアミド274gに窒素雰囲気の下で溶解させた。

完全に溶解したならば急速に搅拌しながらN・N-ジメチルアミド110gと47gのヒドラジンハイドレード、1.5gのジローブテルアミンの混合液を加えて鎖伸長反応を行なわしめ、この溶液に9.6gの二酸化チタン、16.0gのポリ(N・N-ジエチル-β-アミノエチルメタクリレート)30の60%N・N-ジメチルアセトアミド溶液を加えた。

この原料を分割し、各々原液50gにN-メチロールステアロアミド、バルミトアミド、トリデシロアミド、N-アセトキシメチルステアロアミドをそれぞれ0.2g加えてよくかきませ、ガラス板上に延展して、上述の方法でハクとなし、得られたハクについて前述のNO<sub>2</sub>試験を行なつた。得られたデータは次のとおりである。また、本発明で規定した化合物を表わす式に相当しないその他他の脂肪酸アミド化合物およびその誘導体もしくはその他のカルボン酸アミド化合物が何ら着色防止効果をもたないことを比較例として示す。

7

	処理前 b 値	処理後 b 値
N-メチロールステアロアミド	-0.70	2.20
バルミトアミド	-0.60	1.00
トリデシロアミド	-0.50	1.25
N-アセトキシメチルステアロアミド	-0.55	1.75
N-ベンズオキシメチルステアロアミド	-0.75	2.20
対 照	-0.80	8.85
N-ステアリルアセトアミド(比較例)	-0.85	8.80
N-バルミチルアセトアミド(比較例)	-0.90	8.80
フタルアミド(比較例)	-1.00	8.00

8

## 実施例 4

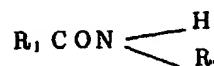
実施例 8 で得られた添加剤を含むポリウレタン  
エラストマー溶液のうちいくつかを水中に紡出\*

\*し、凝固させて得たモノフィラメントについて漂白剤処理を行なつた結果は次のとおりである。

	処理前 b 値	処理後 b 値
バルミトアミド	-1.2	-0.7
N-メチロールステアロアミド	-0.8	0.2
トリデシロアミド	-0.9	-0.8
N-アセトキシメチルステアロアミド	-0.1	1.2
対 照	-1.0	2.5
N-ステアリルアセトアミド(比較例)	-0.2	2.7
フタルアミド(比較例)	-0.8	2.4

## 特許請求の範囲

1 ポリウレタンエラストマーに一般式

〔式中 R<sub>1</sub> は炭素数 1 2 ~ 2 6 個のアルキル基、R<sub>2</sub> は水素原子、 -CH<sub>2</sub>OH, -CH<sub>2</sub>O C-R<sub>3</sub>, 引用文献

アリル基、アラルキル基から選ばれたもの)] で  
表わされる脂肪酸アミド化合物を 0.1 ~ 1 0.0 %  
30 の範囲で含有せしめてなる弹性重合体組成物。

から選択されたもの(ただし R<sub>3</sub> はアルキル基、 35

特 公 昭42-2009